

Spherical polymer composite material prodn. - by dissolving polymer composite of chitosan, pectin and e.g. formic acid, mixing with water or aq. alkali soln., dehydrating and drying

Patent Number : JP04342729

International patents classification : C08J-003/16 A61K-007/02 C08L-005/06 C08L-005/08 C08J-003/20

• Abstract :

JP4342729 A Prodn. of spherical polymer composite material comprises dissolving (A) a polymer composite material consisting of chitosan and pectin in at least one acid selected from formic acid, oxalic acid, malonic acid, dl-malic acid, tartaric acid, maleic acid, lactic acid and citric acid, mixing and stirring the acid soln. with water or an aq. soln. of alkaline to prepare a dispersion of polymer composite material, and dehydrating and drying the dispersion.

USE/ADVANTAGE - The spherical polymer composite material is used as an additive in skin cosmetics and modifying materials for synthetic resins. It has smooth surface and high acid resistance.

In an example, (A) was dissolved in formic acid to prepare a soln. of formic acid contg. 3 % (A). A 10N aq. soln. (1,000 ml) of NaOH was poured into the soln. After the pH of the mixt. was regulated to 6 to 7, the mixt. was stirred for 1 hr to obtain a dispersion of (A). Spray drying (A) yielded spherical pectinchitosan composite material having average particle size of 5 micro

• Publication data :

Patent Family : JP04342729 A 19921130 DW1993-02 C08J-003/16 11p * AP: 1991JP-0163306 19910518
Priority n° : 1991JP-0163306 19910518
Covered countries : 1
Publications count : 1

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (NITT-) NITTA GELATIN KK

• Accession codes :

Accession N° : 1993-014127 [02]
Sec. Acc. n° CPI : C1993-006695

• Derwent codes :

Manual code : CPI: A08-M A09-A A10-E09 A11-A04 A12-S09 A12-V04C D08-B09A E10-C02A E10-C02D E10-C02F E10-C04D4 E10-C04J
Derwent Classes : A11 A60 D21 E17
Compound Numbers : 9302-E2201-U

• Update codes :

Basic update code : 1993-02

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-342729

(43) 公開日 平成4年(1992)11月30日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 3/16	C E P	9268-4F		
A 6 1 K 7/02	J	7327-4C		
	T	7327-4C		
C 0 8 L 5/06				
5/08	L A X	6770-4J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-163306

(22) 出願日 平成3年(1991)5月18日

(71) 出願人 000190943

新田ゼラチン株式会社

大阪府大阪市中央区本町1丁目8番12号

(72) 発明者 山本 昭彦

大阪府八尾市二俣2丁目22番地新田ゼラチン株式会社大阪工場内

(72) 発明者 櫛野 滋隆

大阪府八尾市二俣2丁目22番地新田ゼラチン株式会社大阪工場内

(74) 代理人 弁理士 松本 武彦

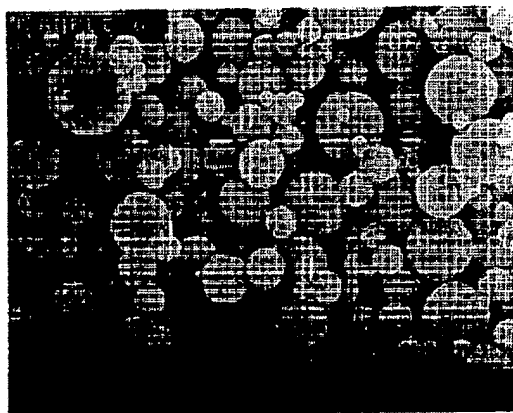
(54) 【発明の名称】 球状高分子複合体の製造方法および球状高分子複合体

(57) 【要約】

【目的】 表面に凹凸がない滑らかな球状の微粒子であって、化粧料の滑り感やブルーミング性を向上できたり、合成樹脂製品の表面の質感を良好に改善できたりするとともに、適度な保湿性すなわち良好な吸放湿性を備えた球状高分子複合体を製造する方法を提供する。

【構成】 キトサンとペクチンとからなる高分子複合体を、ギ酸、シュウ酸、マロン酸、DL-リンゴ酸、酒石酸、マレイン酸、乳酸、クエン酸からなる群から選ばれた、少なくとも1種の酸に溶解し、この酸溶液と水またはアルカリ水溶液とを攪拌混合して、高分子複合体の分散液を調製し、この分散液を脱水乾燥させて高分子複合体微粒子を得る。

図面代用写真



45

【特許請求の範囲】

【請求項1】 キトサンとペクチンとからなる高分子複合体を、ギ酸、シュウ酸、マロン酸、D-レリンゴ酸、酒石酸、マレイン酸、乳酸、クエン酸からなる群から選ばれた、少なくとも1種の酸に溶解し、この酸溶液と水またはアルカリ水溶液とを攪拌混合して、高分子複合体の分散液を調製し、この分散液を脱水乾燥させて高分子複合体微粒子を得る球状高分子複合体の製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の方法で得られた球状高分子複合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、球状高分子複合体の製造方法および球状高分子複合体に関し、詳しくは、皮膚化粧料の添加材や合成樹脂の改質材などに利用され、これらの製品の吸放湿性、皮膚化粧料の滑りやしっとり感、合成樹脂製品の風合いなどを改善する機能を有し、粒径が小さく、その形状が凹凸のない滑らかな球状をなす球状高分子複合体を製造する方法と、この製造方法で得られ、前記性能に優れた球状高分子複合体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、皮膚化粧料、例えば、ファンデーション等のメイクアップ化粧料、あるいは、シェービンググローション等の基礎化粧料において、滑り性やブルーミング性あるいはしっとり感や保湿性等の諸性質を付与するために、微粒子状の粉体成分からなる添加材が用いられている。

【0003】 滑り性やブルーミング性を改善する添加材としては、粒径が小さく、かつ、その外形が滑らかな球状をなす微粒子が用いられ、具体的には、ナイロンパウダーやタルク等が使用されていた。また、しっとり感あるいは保湿性を改善する添加材としては、水分を保持する親水性基を備えていたり、内部構造に微細な空隙を有して、この空隙に水分を保持できたりする材料が用いられ、具体的には、ゼラチンやカオリン、デンプン等が使用されていた。

【0004】 しかし、従来の皮膚化粧料用添加材は、滑り性やブルーミング性を改善する機能のあるものは、しっとり感や保湿性に劣り、しっとり感や保湿性に優れたものはべとつき感があって滑り性やブルーミング性を悪化させる等という、互いに矛盾する性質があった。具体的には、ナイロンパウダーは、極めて微粒子でしかも滑らかな球状をなすため、前記滑り性やブルーミング性などの改善に非常に好ましいものとされている。しかし、ナイロンパウダーには、吸湿性が全くないため、かさついた感じを与える。これを改善して、しっとり感あるいは保湿性を付与するためには、保湿材を併用する必要がある。ところが、保湿材としてゼラチン等を添加すると、これら従来の保湿材は、粒径が大きく、しかも、外

形が不規則で凹凸があり表面が滑らかでないため、前記滑り性やブルーミング性を低下させてしまうという欠点がある。また、ゼラチン等は吸湿すると溶けだし、べとついた感じになるという問題もある。したがって、従来は、滑り材と保湿材を併用すると、互いの機能を阻害してしまい、目的とする何れの機能をも十分に発揮させることができなかった。

【0005】 そのため、上記のような諸機能を満足させる添加材を得るために、種々の提案がなされている。特に、このような添加材の材料として、天然原料から得られるキトサンの諸性質が注目されている。まず、キトサンは、化粧料にある程度の滑らかさを付与することができ、保湿性も備えている。また、ナイロンパウダーのような合成物質でなく、天然物を原料にしているので、人体に対する安全性にも優れたものとなる。しかし、滑り感あるいは表面の滑らかさや球状性については、前記したナイロンパウダー等に比べると、かなり劣っている。また、化粧料の配合成分に酸性成分が含まれていると、この酸性成分に溶けたり、変質したりする問題もある。したがって、キトサンをそのまま利用するのではなく、種々の改良を加えることが検討されている。

【0006】 例えば、特開昭62-190110号公報には、キトサンの酸性液をアルカリ液中で凝固再生させて、キトサン凝固物を作製し、これを乾燥粉碎することによって、球状キトサン粉末を得る方法が開示されている。この方法では、外形が球状で粒径分布のせまい球状キトサンが得られ、化粧料の添加材として好ましいものとなるとされている。

【0007】 また、特開平2-300109号公報には、ヒアルロン酸ナトリウム等の酸性高分子化合物の水溶液を、キトサンの塩酸水溶性液中に攪拌しながら徐々に滴下し、生じた沈殿物を水洗後に乾燥して粉碎することによって、高分子電解質複合体からなるメイクアップ用皮膚化粧料組成物を得る方法が開示されている。この方法では、しっとり感や保湿性に優れた添加材が得られるとされている。

【0008】 特開平2-101008号公報には、平均分子量1000~10000のキトサンと、ヒアルロン酸等の酸性ムコ多糖類及びその塩とを含有する化粧料が開示されており、この化粧料は、皮膚の荒肌改善効果や保湿効果などがあるとされている。合成樹脂の改質材としては、合成繊維製品や合成皮革を製造する際に、製品表面における合成樹脂特有の過度の光沢を無くして、いわゆる艶消し状の自然な風合いにするとともに、衣服等に使用したときに、汗等の水分を吸収したり、吸収した水分を環境に放出する、吸湿性および放湿性を与えるために、上記のような機能を有する添加材を利用することが行われている。

【0009】 そして、このような合成樹脂の改質材としても、キトサンを主体とする高分子化合物を利用するこ

とが提案されている。例えば、特開平1-294741号公報には、キトサンの有機酸溶液を攪拌しながら、ここにアルカリ溶液を添加することによりキトサンを凝固させてキトササ微粉末を得る方法が開示されており、このようにして得られたキトサン微粉末は、合成樹脂シート of 染色性を向上させたり、水蒸気透過性を向上させるとしている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】ところが、前記したような、従来の皮膚化粧料用添加材では、いまだ、前記したような要求を全て満足させることが出来なかった。例えば、特開昭62-190110号公報に開示された球状キトサンは、ナイロンパウダーなどに比べると、表面に凹凸があつて球状性に劣り、滑り感やブルーミング性の改善効果にも乏しいものであった。また、吸湿性もそれほど向上せず、いわゆるしっとり感に劣るものであった。

【0011】特開平2-300109号公報や特開平2-101008号公報に開示された添加材も、吸湿性が不十分であり、前記しっとり感に乏しいものであった。合成樹脂の改質材としても、前記特開平1-294741号公報に開示されたキトサン微粉末では、吸湿性が十分でない。また、材料の保湿性を向上させ過ぎると、吸湿した水分がいつまでも残ってしまうため、べとついた感じになる。したがって、水分を吸収する吸湿性を有すると同時に、余分な水分は周りの環境に放出するという適度な保湿性、すなわち良好な吸放湿性が要求されている。

【0012】以上の説明から判るように、皮膚化粧料用の添加材あるいは合成樹脂用の改質材には、共通して要求される機能あるいは性質が多い。また、皮膚化粧料用の添加材および合成樹脂用の改質材の他にも、前記したような各種機能が必要になる各種用途がある。そこで、この発明の課題は、前記したような従来の皮膚化粧料用添加材あるいは合成樹脂改質材等の問題点を解消し、表面に凹凸がない滑らかな球状の微粒子であつて、化粧料の滑り感やブルーミング性を向上できたり、合成樹脂製品の表面の質感を良好に改善できたりするとともに、適度な保湿性すなわち良好な吸放湿性を備えた球状高分子複合体と、これを製造する方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する、この発明にかかる球状高分子複合体の製造方法は、キトサンとペクチンとからなる高分子複合体を、ギ酸、シュウ酸、マロン酸、DL-リンゴ酸、酒石酸、マレイン酸、乳酸、クエン酸からなる群から選ばれた、少なくとも1種の酸に溶解し、この酸溶液と水またはアルカリ水溶液とを攪拌混合して、高分子複合体の分散液を調製し、この分散液を脱水乾燥させて高分子複合体微粒子を得る。

【0014】キトサンは、甲殻類の殻などから得られる

キチンを原料にして、通常の方法で得られるものが使用される。ペクチンも、柑橘類の皮などから、通常の方法で得られるものが使用される。ペクチンには、通常、LMペクチンとHMペクチンがあるが、何れも使用できる。キトサンとペクチンとからなる高分子複合体（以下、ペクチン/キトサン複合体と呼ぶ）は、水不溶性であるキトサンを、塩酸などで処理して水溶性のキトサン塩を調製し、このキトサン塩の水溶液とペクチン水溶液とを混合することによって、溶液中に水不溶性の高分子複合体を生成させたものである。このとき、必要であれば、加熱を行ってもよい。溶液から未反応の材料を除去したりして精製し、脱水乾燥させれば、ペクチン/キトサン複合体の固形物が得られる。キトサンからキトサン塩を得るには、硫酸以外の無機酸、例えば前記塩酸や硝酸などを用いたり、酢酸、乳酸、クエン酸等の有機酸が用いられる。キトサン塩としては、塩酸塩、酢酸塩、乳酸塩などが用いられる。上記以外のペクチン/キトサン複合体の製造条件は、既知のペクチン/キトサン複合体の製造方法と同様の条件でよい。具体的には、本願発明者らが先に特許出願している特願平1-49136号（特開平2-227464号公報）に開示された方法が適用可能である。

【0015】得られたペクチン/キトサン複合体は、水不溶性であるとともに、球状化はされておらず、これを粉碎しても、表面が滑らかな球状の微粒子は得られない。ペクチン/キトサン複合体を酸に溶解させる。ペクチン/キトサン複合体を予め粗粉碎しておく、溶解させ易い。酸としては、ギ酸、シュウ酸、マロン酸、DL-リンゴ酸、酒石酸、マレイン酸、乳酸、クエン酸が使用できる。これらの酸を単独で用いてもよいし、複数種併用してもよい。

【0016】このペクチン/キトサン複合体の酸溶液と水またはアルカリ水溶液とを、攪拌混合する。アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、トリエタノールアミン等の水溶液が使用できる。攪拌混合とは、通常は、水またはアルカリ水溶液を攪拌しながら、その中に酸溶液を徐々に滴下して混合させるが、その逆に、酸溶液を攪拌しながら、ここに水またはアルカリ水溶液を滴下して混合させることも可能である。酸溶液と水を混合した後、ここにアルカリを加えて、さらに混合してもよい。この操作によって、ペクチン/キトサン複合体は凝固して、溶液中に分散した状態になる。ペクチン/キトサン複合体分散液のpHをpH6~7に調整しておくのが好ましい。上記操作の際に、アルコール等の有機溶媒を混在させてもよい。

【0017】得られた分散液を脱水乾燥させれば、目的とするペクチン/キトサン複合体微粒子が得られる。但し、前記分散液には、ペクチン/キトサン複合体以外の不純物や未反応物が残っている場合があるので、濾過および水洗を繰り返すなど、適当な精製処理を行って、ペ

5

クチン／キトサン複合体の純度を高めておくのが好ましい。脱水乾燥手段としては、通常の粉体製造に利用されている方法が適用できる。具体的には、アセトン等で脱水した後、送風乾燥させる方法や、噴霧乾燥させる方法などが適用される。乾燥させる前の段階で、分散液のpH値がpH4～6になるように調整すると、吸湿性などの性能に優れた製品が得られる。

【0018】このようにして得られたペクチン／キトサン複合体微粒子は、目的とする粒径および形状を備えているので、これ以上は粉碎する必要はなく、粉碎を行うと、却って外形の球状性や表面の滑らかさが失われる。ペクチン／キトサン複合体微粒子の粒径は、その用途によっても異なるが、通常10μm以下、好ましくは5μm程度のものが使用される。

【0019】ペクチン／キトサン複合体微粒子としては、その製造条件を適当に変更することによって、内部に微細な空隙を多数備えた多孔質状の微粒子と、内部に空隙のない中実状の微粒子の何れかを得ることができる。多孔質状の微粒子は、吸放湿性などに優れたものとなる。ペクチン／キトサン複合体微粒子は、前記した皮膚化粧料用の添加材や合成樹脂の改質材などに利用されるが、その使用方法是、通常の添加材もしくは改質材と同様である。

【0020】

【作用】ペクチンは水溶性物質であり、非常に優れた吸湿性を有している。そこで、キトサンとペクチンの高分子複合体を作製すれば、キトサンの吸湿性をさらに高めることが出来る。しかも、ペクチン単独では、水に溶けてしまうが、ペクチン／キトサン複合体を構成すると、水に溶けなくなる。これは、ペクチン／キトサン複合体は全体としては疎水性であり、複合体形成の際に発生するイオン結合 ($\text{COO}^- + \text{NH}_3^+ \rightarrow \text{COO}^- \text{NH}_3^+$) により不溶化する。但し、そのために、吸湿性に大きな役割を果たす親水基 (COO^- 、 NH_3^+) が幾らか減少するが、親水基が完全に消費されることはない。この残存している親水基により高い吸湿性を発揮できるものと考えられる。

【0021】前記のようなカルボキシル基の解離度は、pHが4以上で高くなる。また、キトサンは、pHが6以上になると、 $\text{NH}_3^+ \rightarrow \text{NH}_2$ の反応が生じて、親水性基が少なくなる。したがって、この発明においては、親水性基の割合を出来るだけ多くするために、ペクチン／キトサン複合体の分散液を乾燥させる段階で、分散液のpH値を4～6の範囲に設定しておくのが、最も好ましいことになる。

【0022】従来知られていたペクチン／キトサン複合体は、膜状で利用したり、固形物を粉碎した粉砕物として利用していた。したがって、微粒子状のペクチン／キトサン複合体あるいは外形が滑らかな球状をなすペクチン／キトサン複合体は得られなかった。また、多孔質の

6

ペクチン／キトサン複合体も得られなかった。そこで、この発明では、ペクチン／キトサン複合体を、一旦酢酸その他の前記特定の酸に溶解させた後、この酸溶液と水またはアルカリ水溶液とを攪拌混合する。ペクチン／キトサン複合体は、通常の酸にはあまり溶解しないのに対し、酢酸その他の前記特定の酸には極めて良好に溶解する。一旦溶解したペクチン／キトサン複合体は、溶液中で再び不溶化し、溶液中にペクチン／キトサン複合体が均一な微粒状に分散した状態になる。この分散液を脱水乾燥させれば、微粒状に分散したペクチン／キトサン複合体がそのまま固形化されるので、非常に粒径が小さく、しかも、その外形が球状で表面に凹凸のないペクチン／キトサン複合体微粒子が得られるものと考えられる。

【0023】得られたペクチン／キトサン複合体微粒子は、前記したように、親水基を十分に備えているので、良好な吸湿性を発揮することができる。また、ペクチン／キトサン複合体に吸収保持された水分は、周囲の環境との湿度差などにより、容易に放出されるので、ペクチン／キトサン複合体微粒子は、高い吸湿性と同時に、吸収した水分を放出する放湿性をも備えたものになる。

【0024】前記したように、ペクチン／キトサン複合体は、酢酸その他の前記特定の酸以外の、通常の酸には溶解し難いので、ペクチン／キトサン複合体微粒子からなる添加材を、酸成分と同時に配合して使用しても、ペクチン／キトサン複合体が酸成分によって溶解したり変質させられる心配はない。

【0025】

【実施例】この発明の製造方法と、キトサンを用いて粉体材料を製造する既知の方法とを用いて粉体を製造し、その特性を比較した。

【0026】—粉体材料の製造—

〔実施例1、2〕市販のキトサン（商品名フロナックC：共和油脂工業（株）製）100gを水846gに分散させ、90%乳酸54gを加え、攪拌しながら溶解させた結果、10%キトサン水溶液1000gを得た。市販のペクチン30gを水2970gに分散させ、加熱攪拌して溶解させた結果、1%ペクチン溶液3000gを得た。なお、ペクチンとして、実施例1では、LMペクチンであるLM-84AS（商品名：The Copenhagen Pectin Factory Ltd. 製）を用い、実施例2では、HMペクチンであるB. Bラビッドペクチン（商品名：同社製）を用いた。

【0027】10%キトサン水溶液60gに、1%ペクチン水溶液3000gを攪拌下で混合し、ペクチン／キトサン複合体を形成させた。これを濾別し、酢酸を用いて、洗浄—濾過を数回繰り返し、未反応のキトサンを除去した。ついで、60℃温水で洗浄し、この洗浄—濾別を数回繰り返すことにより、未反応のペクチンを除去した。このようにして精製されたペクチン／キトサン複合

体を、アセトンで脱水し、送風乾燥させた後、粗粉碎した。この粗粉碎物を、ギ酸に溶解させて、ペクチン/キトサン複合体の濃度が3%のギ酸溶液を得た。

【0028】このギ酸溶液を攪拌しながら、溶液中に10N水酸化ナトリウム水溶液1000mlを投入し、pH6~7に調整した後、1時間攪拌を続け、ペクチン/キトサン複合体の分散液を得た。この分散液に対して、濾過-水洗を数回繰り返した後、噴霧乾燥機を用いて、噴霧乾燥させることによって、平均粒径5 μ mの球状ペクチン/キトサン複合体が得られた。乾燥条件は以下のとおりであった。

【0029】噴霧乾燥機： L-8型スプレードライヤー、大川原化工機(株)製

入口温度：160℃、出口温度：70℃

アトマイザー周波数：30Hz

原料供給率：3リットル/時間

なお、上記実施例1、2の他、以下の方法も適用できることが確認できた。すなわち、前記ギ酸溶液を、10N水酸化ナトリウム水溶液1000ml中に攪拌下で投入し、1時間攪拌を続けた。その後、前記実施例と同様の処理を行って、平均粒径5 μ mの球状ペクチン/キトサン複合体が得られた。また、前記ギ酸溶液を、水1000ml中に攪拌下で投入した後、水酸化ナトリウムでpH値を中性に調整し、1時間冷却攪拌を続けた。その後、前記実施例と同様の処理を行って、平均粒径5 μ mの球状ペクチン/キトサン複合体が得られた。

【0030】〔比較例1：球状キトサン〕実施例と同様の手順で、10%キトサン水溶液1000gを調製した。これを、1N水酸化ナトリウム水溶液500ml中に攪拌下で投入し、30分間攪拌を続け、pHを中性に調整した後、濾過-水洗を数回繰り返し、得られた分散液を、実施例と同様にして、噴霧乾燥させた結果、平均粒径10 μ mの球状キトサンが得られた。

【0031】〔比較例2：球状ゼラチン/キトサン複合体〕実施例と同様の手順で、10%キトサン水溶液1000gを調製した。アルカリ処理200ブルームゼラチン(新田ゼラチン(株)製)100gを60℃温水に攪拌下で溶解させて、10%ゼラチン水溶液1000gを得た。10%キトサン水溶液1000gと10%ゼラチン水溶液1000gを混合し、ゼラチン/キトサン複合体水溶液2000gを得た。

【0032】これを、1N水酸化ナトリウム水溶液500ml中に攪拌下で投入し、30分間攪拌を続け、pHを中性に調整した後、濾過-水洗を数回繰り返し、得られた分散液を、実施例と同様にして、噴霧乾燥させた結*

$$\text{溶出量} = (W - 2.0) \div 2.0 \times 100 \% \quad \dots(1)$$

【0040】＜吸湿性試験＞105℃で1時間乾燥した粉体2.0gを、20℃・RH90%に設定された恒温恒湿器に1時間保持した後、重量測定を行い、吸湿した水分の割合を吸湿量として算出した。下表に、溶解性試

*果、平均粒径8 μ mのゼラチン/キトサン複合体が得られた。

【0033】〔比較例3：球状多孔質キトサン〕比較例2で得られたゼラチン/キトサン複合体50gを用い、60℃温水による洗浄-濾過を繰り返し、得られた分散液を噴霧乾燥させることにより、平均粒径8 μ mの球状多孔質キトサンが得られた。

【0034】〔比較例4、5：ペクチン/キトサン複合体粉砕品〕実施例と同様の工程で、ペクチン/キトサン複合体の粗粉碎物を得た。これを実施例のようにギ酸に溶解させるのではなく、粗粉碎物のまま、微粉碎装置であるジェットミルで微粉碎して、平均粒径10 μ mのペクチン/キトサン複合体粉砕品を得た。

【0035】図1~図12には、各実施例および比較例で得られた粉体の電子顕微鏡写真を示している。各粉体の粒径および写真の倍率は、写真右下に記載された棒線の長さで μ m単位の数値で示されている。

図1および図2：実施例1

図3および図4：実施例2

図5および図6：比較例1(球状キトサン)

図7および図8：比較例2(球状ゼラチン/キトサン複合体)

図9および図10：比較例3(球状多孔質キトサン)

図11および図12：比較例4(ペクチン/キトサン複合体粉砕品)

図13および図14：比較例5(ペクチン/キトサン複合体粉砕品)

【0036】各実施例および比較例の粉体形状を比べれば、実施例の粉体は、ほぼ完全な球形をなしているのに対し、比較例1~3の粉体は、一部が大きく陥没したりして歪んだ球形をなしている。また、比較例4、5の粉体は、粉砕されているので、外形がギザギザに尖っており、不定形の鱗片状になっている。

【0037】-特性試験-

以上のようにして得られた、各実施例および比較例の粉体に対して、下記の特性試験を行った。

【0038】＜溶解性試験＞105℃で1時間乾燥した粉体2.0gを、60℃の温水50ccに加え、振動を与えながら60℃で1時間保持し、ついで、遠心分離機を5000rpmに設定して遠心分離を行い、溶解物質を除去した。残った沈殿物を回収し、105℃で1時間乾燥させた後、その重量(W)を測定した。次式により、溶出量を算出した。

【0039】

図および吸湿性試験の結果を示している。

【0041】

9

<溶解性、吸湿性試験結果>

	溶出量 %	吸湿量 %
実施例1	0	27.6
実施例2	0	27.8
比較例1	0	15.8
比較例2	34	18.1
比較例3	0	16.7
比較例4	0	27.3
比較例5	0	27.6

【0042】上記試験の結果、まず、水溶性材料であるゼラチンとキトサンとの複合体である比較例2は、温水でゼラチンが溶出してしまっている。しかし、同じ水溶性材料であっても、ベクチンを用いた実施例1、2では、溶出は全く起こっていない。また、キトサン単独あるいはゼラチンとの複合体では、吸湿性が十分でないことも判る。

<0043> -皮膚化粧料の製造-

各実施例および比較例の粉体を、皮膚化粧料の添加材として使用した。皮膚化粧料としては、パウダリーファンデーションとファンデーションクリームを製造した。それぞれの配合は以下のとおりである。配合表の数値単位は重量%である。

<0044> <パウダリーファンデーション>

添加材	10.0
タルク	36.0
雲母末	40.0
パール顔料	8.8
顔料	5.0
香料	0.2

<評点の付け方>

	あり	どちらとも言えない	なし
滑らかさ	3	2	1
しっとり感	3	2	1
べとつき感	1	2	3

<評価基準>

評点の平均点	評価段階
3~2.5	◎
2.0~2.4	○
1.5~1.9	△
1.0~1.4	×

下表に試験結果を示している。

<パウダリーファンデーション>

	添加材	滑らかさ	しっとり感	べとつき感
実施例2.1	実施例1	◎	○	○
実施例2.2	実施例2	◎	○	○
比較例2.0	無し	△	×	○
比較例2.1	比較例1	○	△	○
比較例2.2	比較例2	○	○	×
比較例2.3	比較例3	○	△	×
比較例2.4	比較例4	△	○	○

10

*【0045】なお、添加材として、前記実施例1、2および比較例1~5の何れかの粉体を用いたものと、ナイロンパウダー（平均粒径5μm：日興リカ（株）製）を用いたもの（比較例6）、何れの添加材も使用せず、添加材の重量%分をタルクで置き換えたものを、それぞれ製造した。

<0046> <ファンデーションクリーム>

添加材	10.0
タルク	10.0
二酸化チタン	8.0
カオリン	7.0
固形パラフィン	5.0
ラノリン	10.0
流動パラフィン	27.0
ソルビスタンセスキオサイン酸エステル	5.0
精製水	12.0
顔料	5.0
香料	0.2
防腐剤	0.8

【0047】なお、添加材は、前記同様に、各実施例および比較例の粉体と、ナイロンパウダーを用いたもの、および、添加材分をタルクで置き換えたものを製造した。得られた化粧料を、20名のパネラーが使用し、その使用感を官能試験により評価した。下記の評価基準で評点をつけ、これを集計した結果を、◎から×の4段階で評価した。

<0048>

*

<0049>

40

11				12
比較例2.5	比較例5	△	○	○
比較例2.6	比較例6	◎	×	○

【0050】

<ファンデーションクリーム>

	添加材	滑らかさ	しっとり感	べとつき感
実施例3.1	実施例1	○	○	○
実施例3.2	実施例2	○	○	○
比較例3.0	無し	△	×	○
比較例3.1	比較例1	○	△	○
比較例3.2	比較例2	○	○	×
比較例3.3	比較例3	○	△	×
比較例3.4	比較例4	△	○	○
比較例3.5	比較例5	△	○	○
比較例3.6	比較例6	△	×	○

【0051】上記試験の結果をみれば、各比較例の化粧料は、滑らかさが良好なものは、しっとり感に劣っていたり、べとつき感があるなど、何れかの性能に劣るといふ欠点があるのに対し、各実施例の化粧料では、全ての性能が良好である。特に、粉体の形状特性が直接性能に表れるパウダリーファンデーションでは、滑らかさが極めて良好であると評価されている。なお、粉体の球状性や表面の滑らかさでは優れているナイロンパウダーを用いた比較例2.6あるいは比較例3.6は、吸湿性が全くないため、しっとり感が非常に劣っていた。

【0052】-合成樹脂フィルムの製造-

前記各実施例および比較例の粉体材料を、合成樹脂の改質材として使用し、その特性を比較した。

【0053】<合成樹脂液の調製>下記配合でウレタン樹脂液を調製した。

ウレタン樹脂NB-630 100重量部
改質材(実施例および比較例) 6重量部
メチルエチルケトン(MEK) 45重量部

NB-630は、大日本インキ工業(株)製の合成皮革用ウレタン樹脂であり、不揮発分29~31%である。なお、比較例4.0として、改質材を全く含まないものも調製した。

【0054】<フィルム作製>前項で得られたウレタン樹脂液を、100μmのドクターブレードを用いて、離型紙にコーティングした後、120℃で5分間加熱処理を行い、合成樹脂フィルムを作製した。

【0055】<官能評価試験>得られた合成樹脂フィルム*

$$\text{全減量率} = (W_0 - W_1) \div W_0 \times 100 \% \quad \cdots(3)$$

下表に、各試験の結果を示している。

<各種特性試験結果>

	改質材	風合い・ 外観性	吸湿性 g/m ²	透湿性 g/m ² ・24hr
実施例4.1	実施例1	◎	1.15	4340
実施例4.2	実施例2	◎	1.20	4370
比較例4.0	無し	×	0.20	1500
比較例4.1	比較例1	○	0.75	3170

*ムの風合い・外観性を官能試験により評価した。評価基準は以下のとおりである。

×…光沢が強い。べとつき感がある。

△…光沢がない。滑性はあるが、ざらつきがある。

【0056】

○…光沢がない。滑性があり、ざらつきは少ない。

◎…光沢がない。滑性が非常にあり、ざらつきは全くない。

【0057】<吸湿性試験>得られた合成樹脂フィルムを、5cm角に切り取り、乾燥重量(W₀)を測定した。次いで、20℃・RH90%の雰囲気下で30分間静置した後、再び重量(W₁)を測定した。下式により、吸湿度を算出した。

$$\text{吸湿度} = (W_1 - W_0) \times 400 \text{ g/m}^2 \quad \cdots(2)$$

【0058】<透湿性試験>JIS-Z0208(防湿包装材料の透湿度試験方法)に準じて透湿度を測定した。

【0059】<耐久性試験(耐温水性および耐酸性)>まず、前記吸湿性試験と同様に切り取ったウレタン樹脂フィルムについて、乾燥重量(W₀)を測定した。ウレタン樹脂フィルムを60℃温水または10%酢酸水溶液に30分間浸漬した。酢酸水溶液に浸漬したものを、流水中で水洗を行った。60℃で30分間乾燥させた後、重量(W₁)を測定した。下式により、全減量率を算出した。

【0060】

【0061】

13					14
比較例4.2	比較例2	○	0.85	3380	
比較例4.3	比較例3	○	0.75	3150	
比較例4.4	比較例4	△	1.05	4300	
比較例4.5	比較例5	△	1.10	4310	

【0062】

＜耐久性試験結果＞

改質材		60℃温水	酢酸水溶液
実施例4.1	実施例1	0	0
実施例4.2	実施例2	0	0
比較例4.0	無し	0	0
比較例4.1	比較例1	0	14.1
比較例4.2	比較例2	6.3	14.3
比較例4.3	比較例3	0	13.9
比較例4.4	比較例4	0	0
比較例4.5	比較例5	0	0

【0063】上記試験の結果をみれば、表面に凹凸のない滑らかな球状をなす実施例の改質材を用いた実施例4.1および4.2は、各比較例に比べて、風合い・外観性が格段に向上している。また、比較例4.1～4.3では、酢酸に溶けだしており、酸で処理したり酸成分とともに添加したりする用途には使用できないことが判る。

【0064】

【発明の効果】以上に述べた、この発明にかかる球状高分子複合体の製造方法および球状高分子複合体によれば、ペクチンとキトサンの高分子複合体をギ酸その他の前記特定の酸に溶解した後、水またはアルカリ水溶液と攪拌混合し、得られたペクチン/キトサン複合体分散液を脱水乾燥させることにより、外形に凹凸のない滑らかな球状をなすペクチン/キトサン複合体微粒子が得られる。そして、この球状高分子複合体微粒子は、吸放湿性が非常に高く、また、温水や酸に対する耐久性にも優れたものとなる。

【0065】その結果、この球状高分子複合体を皮膚化粧料の添加材として用いれば、皮膚化粧料の滑らかさや、しっとり感を向上でき、しかも、べとつき感がないという、優れた機能を発揮することができる。また、酸に対する耐久性が高いので、皮膚化粧料に同時に配合される酸成分などで変質する心配もない。球状高分子複合体を合成樹脂の改質材として用いれば、合成樹脂特有の強い光沢を消して、風合いあるいは外観性に優れた合成樹脂製品を提供することができる。この改質された合成樹脂から合成繊維や合成皮革を製造すれば、外観性を向

上できるとともに、吸放湿性に優れた着心地の良い衣服や皮革製品を製造することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 この発明の実施例を示す球状高分子複合体の電子顕微鏡写真

【図2】 図1で、1個の粒子のみを拡大して示した電子顕微鏡写真

【図3】 別の実施例を示す球状高分子複合体の電子顕微鏡写真

【図4】 図3で、1個の粒子のみを拡大して示した電子顕微鏡写真

【図5】 比較例となる粉体の電子顕微鏡写真

【図6】 図5で、1個の粒子のみを拡大して示した電子顕微鏡写真

【図7】 別の比較例となる粉体の電子顕微鏡写真

【図8】 図7で、1個の粒子のみを拡大して示した電子顕微鏡写真

【図9】 別の比較例となる粉体の電子顕微鏡写真

【図10】 図9で、1個の粒子のみを拡大して示した電子顕微鏡写真

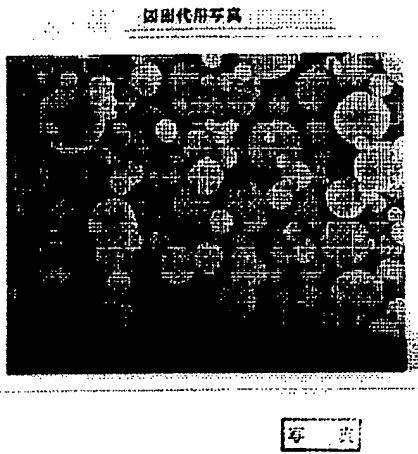
【図11】 別の比較例となる粉体の電子顕微鏡写真

【図12】 図11で、1個の粒子のみを拡大して示した電子顕微鏡写真

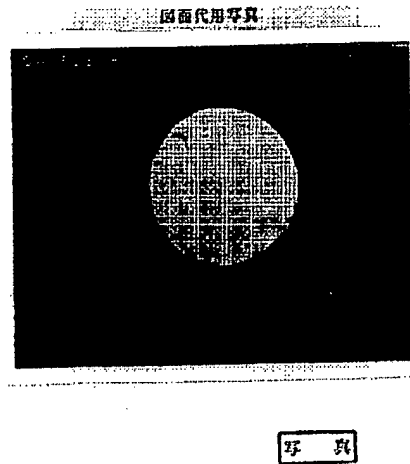
【図13】 別の比較例となる粉体の電子顕微鏡写真

【図14】 図13で、1個の粒子のみを拡大して示した電子顕微鏡写真

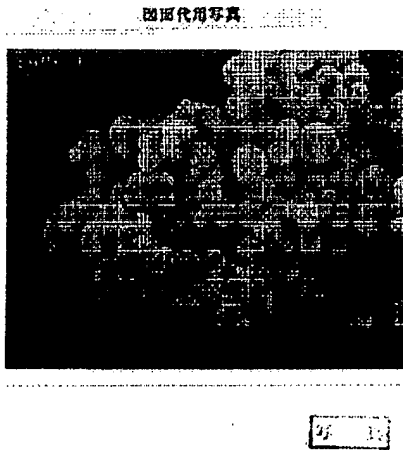
【図1】



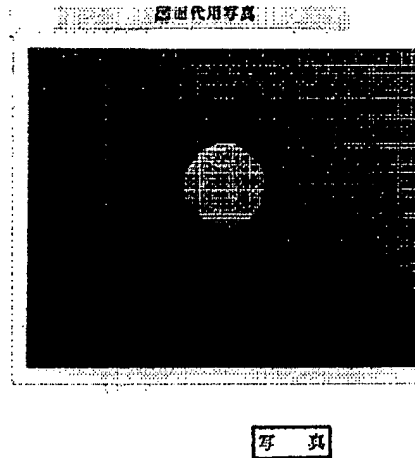
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

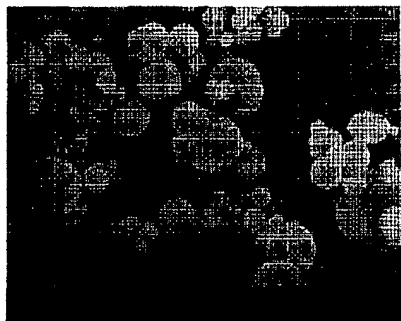
図面代用写真

【図6】

図面代用写真

【図7】

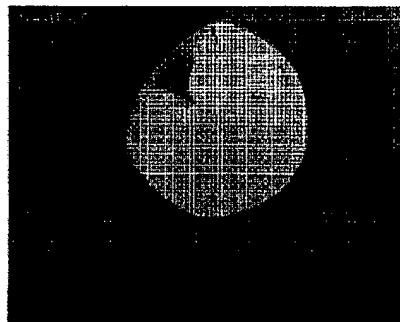
図面代用写真



写真

【図8】

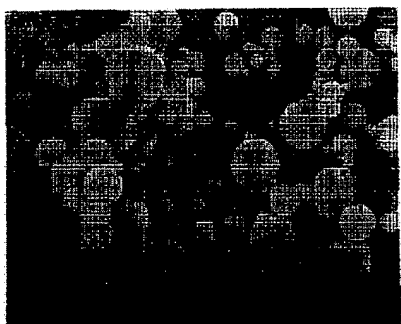
図面代用写真



写真

【図9】

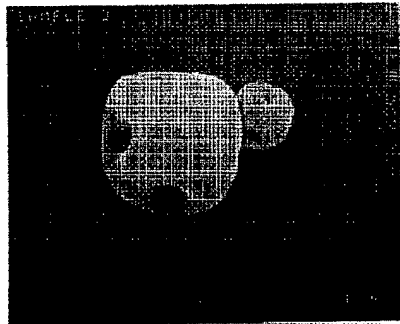
図面代用写真



写真

【図10】

図面代用写真



写真

【図11】

図面代用写真

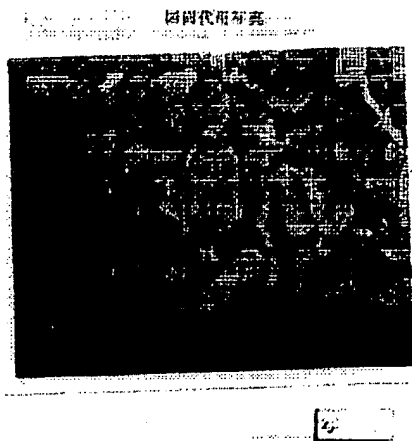


【図12】

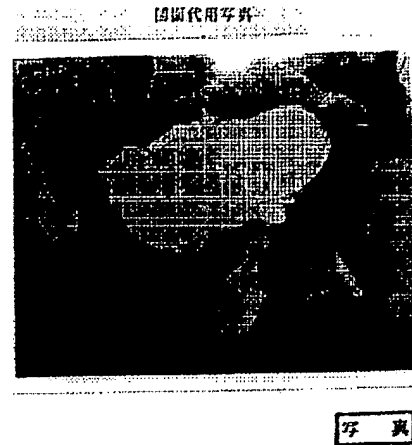
図面代用写真



【図13】



【図14】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵
// C 0 8 J 3/20

識別記号 庁内整理番号
C E P Z 9268-4F

F I

技術表示箇所

THIS PAGE BLANK (USP16)